

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120724

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F 2/24
C08F 2/44

(21)Application number : 08-274874

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.10.1996

(72)Inventor : KAMIYAMA YASUYUKI

(54) EMULSION HAVING HIGH DURABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject emulsion capable of forming a coating film excellent in stain resistance, flexibility, water resistance, weather resistance, etc., by adding an ultraviolet light absorbent and/or a light stabilizer to a polymerization system in emulsion polymerization.

SOLUTION: This emulsion is obtained by adding (C) an ultraviolet light absorbent and/or (D) a light stabilizer to a polymerization system when a radically polymerizable monomer is subjected to emulsion polymerization in the presence of an emulsifier in an aqueous medium and modifying the resultant polymer with (E) a modifier having a silicone structure during or after emulsion polymerization. Furthermore, the component B is preferably either one of an ethylenic unsaturated monomer having sulfonic acid group or sulfonate group, an ethylenic unsaturated monomer, etc., having sulfate group, and the component E preferably comprises at least one kind of silane having a silicone structure and represented by the formula $[(R^1)_n - Si - (R^2)_4 - n]$ (n is 0.3; R¹ is H, a 1-16C aliphatic hydrocarbon, etc.; R² is a 1-8C alkoxy, acetoxy, etc.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3056427

[Date of registration] 14.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

18.09.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-120724

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C O 8 F 8/00

C O 8 F 8/00

2/24

2/24

A

2/44

2/44

B

審査請求 有 請求項の数6 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平8-274874

(22)出願日 平成8年(1996)10月17日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 上山 靖之

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 高耐久性エマルジョン

(57)【要約】

【課題】 耐汚染性、柔軟性、耐水性、耐候性、耐久性、光沢保持性、密着性、防錆性、耐透水性などに優れた塗膜を形成し得る高耐久性エマルジョンを提供する。

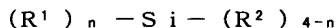
【解決手段】 ラジカル重合性単量体を水性媒体中において乳化重合して得られるアクリル系エマルジョンであって、乳化重合中に紫外線吸収剤および／または光安定剤を存在せしめ、且つ、乳化重合中若しくは乳化重合後にシリコーン構造を有する変性剤を用いてシリコーン変性されてなる高耐久性エマルジョン。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合性単量体〔A〕を乳化剤〔B〕の存在下、水性媒体中において乳化重合することにより得られるアクリル系エマルジョンであって、乳化重合時に紫外線吸収剤および／または光安定剤を存在せしめ、且つ、乳化重合中若しくは乳化重合後にシリコーン構造を有する変性剤〔C〕を用いてシリコーン変性されてなる高耐久性エマルジョン。

【請求項2】 乳化剤〔B〕が、スルホン酸基又はスル*



(式中nは0～3の整数であり、R¹は水素原子、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、炭素数5～10のアリール基、炭素数5～6のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数1～10のアクリル酸アルキル基、または炭素数1～10のメタクリル酸アルキル基から選ばれる。n個のR¹は同一であっても、異なっても良い。R²は炭素数1～8のアルコキシ基、アセトキシ基または水酸基から選ばれる。4-n個のR²は同一であっても、異なっても良い。)

【請求項4】 ラジカル重合性単量体〔A〕の5重量%以上が、アクリル酸シクロアルキルエステルとメタクリル酸シクロアルキルエステルからなる群から選ばれる1種または2種以上の単量体からなる請求項1～3のいずれかに記載の高耐久性エマルジョン。

【請求項5】 紫外線吸収剤が、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系から選ばれた少なくとも1種であり、もしくは光安定剤がヒンダードアミン系である請求項1～4のいずれかに記載の高耐久性エマルジョン。

【請求項6】 シリコーン変性時の水性媒体中のpHが4.0以下である請求項1～5のいずれかに記載の高耐久性エマルジョン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐汚染性、柔軟性、耐水性、耐候性、耐久性、顔料分散性、光沢保持性、密着性、防錆性、耐透水性に優れた塗膜を形成し得る高耐久性アクリル系エマルジョンに関する。具体的には、塗料、建材の下地処理材または仕上げ材、接着剤、紙加工剤、または織布、不織布の仕上げ材として有用であり、特に、コンクリート、セメントモルタル、スレート板、ケイカル板、石膏ボード、押し出し成形板、発泡性コンクリートなどの無機建材、織布あるいは不織布を基材とした建材、金属建材などの各種下地に対する塗料または建築仕上げ材として、複層仕上げ塗材用の主材およびトップコート、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材、石材調仕上げ材、グロスペイントなどの合成樹脂エマルジョンペイントとして、金属用塗料、木部塗料、瓦用塗料として有用な高耐久性アクリル系エマルジョンに関する。

2

*ホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体、およびそれらの混合物のいずれかから選ばれたものである請求項1に記載の高耐久性エマルジョン。

【請求項3】 シリコーン構造を有する変性剤〔C〕

が、下記式(a)で表される、シリコーン構造を有するシランの少なくとも1種を含む請求項1または2に記載の高耐久性エマルジョン。

(a)

【0002】

【従来の技術】乳化重合により得られるアクリル系エマルジョンは、常温あるいは加熱下で乾燥形成した被膜が比較的良好な耐久性を示すことから、水性塗料用の樹脂として多く用いられているが、屋外や紫外線に長期間曝露された場合には、艶の低下、変色、膨れなど変質の問題がある。そのため、長期の耐久性が必要とされる場合には、溶剤系アクリルシリコーン樹脂などの溶剤系塗料が使用されてきた(たとえば、特開平7-261555号公報)。しかし、最近の環境衛生性、作業安全性や低臭気などの重視から、これら溶剤系塗料に代わり得る高耐久性の水系塗料の出現が切望されるようになった。

【0003】本願発明者らは、先に、特開平6-818555号公報、特開平8-3409号公報及びWO95-29196号公報に開示されたごとく、乳化剤にスルホン酸基、スルホネート基または硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体を用いて改良された耐水性を付与し、特定のシリコーン構造を有する変性剤を用いてシリコーン変性した高耐久性のアクリル系エマルジョンを提案した。この新規なエマルジョンは、従来のアクリル系エマルジョンに比べて大幅に耐久性が改善されたものである。しかし、建築物外装仕上げ材など、最近、特に高意匠性が重要視されるようになった塗料での耐久性においては、溶剤系アクリルシリコーン樹脂など溶剤系塗料に至らない場合があることが判った。

【0004】耐久性を改善する別の手段として、アクリル系エマルジョンに紫外線吸収剤や光安定剤を用いる方法が提案されている。特開平3-37288号公報と特開平4-298573号公報にはアクリル系エマルジョンに紫外線吸収剤および／または光安定剤を後添加する方法、特開昭64-20201号公報と特開平7-292009号公報には紫外線吸収剤を乳化重合中に添加する方法、特開平3-128978号公報にはラジカル重合性の二重結合を有する光安定剤を乳化重合中に用いる方法、特開平5-39327号公報にはラジカル重合性の二重結合を有する紫外線吸収剤を乳化重合中に用いる方法が提案されている。これらは、従来のアクリル系エマルジョンに比較すれば耐久性に改善が見られるものの、溶剤系アクリルシリコーンなど溶剤系樹脂には遠く及ばないものである。

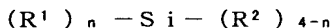
【0005】特開平7-173404号公報には、シリコン変性アクリル系エマルジョンに紫外線吸収剤および／または光安定剤を共重合もしくは後添加する方法が提案されているが、後添加の場合は、長期間の屋外曝露では雨水や結露水により紫外線吸収剤と光安定剤が流出してしまうためか、耐久性や耐水性が不十分であった。また、共重合の場合でも、シリル基の安定化の理由で重合が中性付近のpHでおこなわれているため、耐久性が不十分な結果となっていた。

【0006】このように、従来提案されているアクリル系エマルジョンの改善方法では、求められている溶剤系樹脂同等の性能には及ばず、より一層の改善が要請されている。

【0007】

【発明が解決が解決しようとする課題】本発明は、耐汚染性、柔軟性、耐水性、耐候性、耐久性、顔料分散性、光沢保持性、密着性、防錆性、耐透水性に優れた塗膜を形成し得る高耐久性アクリル系エマルジョンを提供することを目的とするものである。

【0008】



(式中nは0～3の整数であり、R¹は水素原子、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、炭素数5～10のアリール基、炭素数5～6のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数1～10のアクリル酸アルキル基、または炭素数1～10のメタクリル酸アルキル基から選ばれる。n個のR¹は同一であっても、異なっても良い。R²は炭素数1～8のアルコキシ基、アセトキシ基または水酸基から選ばれる。4-n個のR²は同一であっても、異なっても良い。)

発明の第4は、ラジカル重合性単量体〔A〕の5重量%以上が、アクリル酸シクロアルキルエステルとメタクリル酸シクロアルキルエステルからなる群から選ばれる1種または2種以上の単量体からなる発明の第1～3のいずれかに記載の高耐久性エマルジョンである。

【0011】発明の第5は、紫外線吸収剤が、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系から選ばれた少なくとも1種であり、もしくは光安定剤がヒンダードアミン系である発明の第1～4のいずれかに記載の高耐久性エマルジョンである。発明の第6は、シリコン変性時の水性媒体中のpHが4.0以下である発明の第1～5のいずれかに記載の高耐久性エマルジョンである。

【0012】以下、本発明について詳細に説明する。本発明における、ラジカル重合性単量体〔A〕には、(メタ)アクリル酸エステルに代表されるアクリレート単量体を含む必要がある。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、アルキル部の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、エチレンオキサイド基の数が1～100個の(ポリ)オキシエチレンモノ

*【課題を解決するための手段】発明者は、上記のような問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の第1は、ラジカル重合性単量体〔A〕を乳化剤〔B〕の存在下、水性媒体中において乳化重合することにより得られるアクリル系エマルジョンであって、乳化重合時に紫外線吸収剤および／または光安定剤を存在せしめ、且つ、乳化重合中若しくは乳化重合後にシリコン構造を有する変性剤〔C〕を用いてシリコン変性されてなる高耐久性エマルジョンである。

【0009】発明の第2は、乳化剤〔B〕が、スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体、およびそれらの混合物のいずれかから選ばれたものである発明の第1に記載の高耐久性エマルジョンである。発明の第3は、シリコン構造を有する変性剤〔C〕が、下記式(a)で表される、シリコン構造を有するシランの少なくとも1種を含む発明の第1または2に記載の高耐久性エマルジョンである。

* 20 【0010】

(a)

(メタ)アクリレート、(ポリ)オキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート、アルキル部の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、エチレンオキサイド基の数が1～100個の(ポリ)オキシエチレンジ(メタ)アクリレートなどがある。

【0013】(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルなどが挙げられる。

【0014】(ポリ)オキシエチレンモノ(メタ)アクリレートの具体例としては、(メタ)アクリル酸エチレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコールなどが挙げられる。

【0015】(ポリ)オキシプロピレンモノ(メタ)アクリレートの具体例としては、(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸テトラプロピレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸テトラプロピレングリコールなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリ

5

ル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。

【0016】又、(ポリ)オキシエチレンジ(メタ)アクリレート具体例としては、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコールなどが挙げられる。また、上記以外の具体例としては、(メタ)アクリル酸グリジール、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0017】(メタ)アクリル酸エステルは、ラジカル重合性単量体〔A〕の重量に対して80重量%以上、好ましくは90重量%~100重量%用いることが望ましい。さらに本発明において、ラジカル重合性単量体

〔A〕としてアクリレート単量体と混合して使用できる単量体には、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体、アクリルアミド単量体、メタクリルアミド単量体、ビニル単量体から選ばれる、アクリレート単量体と共重合可能な少なくとも1種のコモノマーがある。

【0018】好ましくは、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体であり、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびその半エステル、フマル酸およびその半エステル、並びにマレイン酸およびその半エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。これらカルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体は、加水分解性シランの加水分解反応および縮合反応を促進させる触媒としても作用するからである。

【0019】アクリルアミド単量体またはメタクリルアミド単量体としては、(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどがあり、ビニル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ビニルピロリドン、メチルビニルケトンなどがあり、又、ビニル単量体の例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニルがある。

【0020】さらに使用可能なコモノマーとして、ビニルトルエン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル、ブタジエン、エチレンなども挙げられる。本発明においては、ラジカル重合性単量体〔A〕の5重量%以上80重量%以下が、アクリル酸またはメタクリル酸の炭素数5~12のシクロアルキルエステル、或いはそれらの混合物を含んでいることが、特に耐久性に優れるため好ましい。80重量%を超えると、製膜性が低下し実用上問題となる。

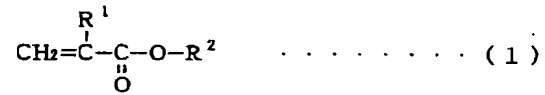
【0021】該シクロアルキルエステルは、シクロアルキルの水素原子の一部が炭素数1~6のアルキル基、水酸基又はエポキシ基に置換されていても良い。シクロアルキル基を有するアクリレート単量体の例として下記式

6

(1)で表される化合物が挙げられる。

【0022】

【化1】



【0023】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 はシクロペンチル基、シクロヘキシル基又はシクロドデシル基であり、これらシクロアルキル基は、炭素数1~6のアルキル基、水酸基またはエポキシ基を置換基として有してもよい。)その具体例としては、

(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2,3シクロヘキセンオキサイドなどを挙げることができる。

【0024】本発明のエマルジョンは、乳化重合を水性媒体中で行うことにより得られる。ここにいう水性媒体としては、主に水が用いられるが、炭素数1~3の低級アルコールまたはアセトンなどの水に可溶性溶媒を水に添加したものも含む。この際添加する水以外の溶媒の量はエマルジョン中に20%以下であることが好ましい。

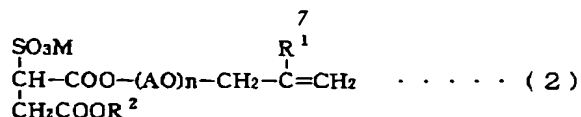
乳化重合に用いる乳化剤〔B〕には、スルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体のうち、少なくともいずれかーを含むことが、高度な耐水性を達成するために望ましい。

【0025】ここにいうスルホン酸基又はスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体とは、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つフリーのスルホン酸基、又はそのアンモニウム塩かアルカリ金属塩である基(アンモニウムスルホネート基、又はアルカリ金属スルホネート基)を有する化合物をいう。たとえば、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~4のアルキルエーテル基、炭素2~4のポリアルキルエーテル基、炭素数6または10のアリール基およびコハク酸基からなる群より選ばれる置換基を有する化合物であるか、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基に結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物が好ましい。

【0026】スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により一部が置換されたコハク酸化合物の具体例として、アリルスルホコハク酸塩、たとえば、下記式(2)、(3)、(4)、(5)で表される化合物が挙げられる。

【0027】

【化2】

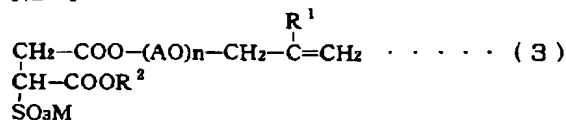


*【0029】

【化4】

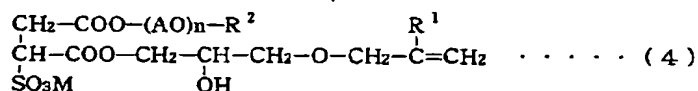
【0028】

【化3】



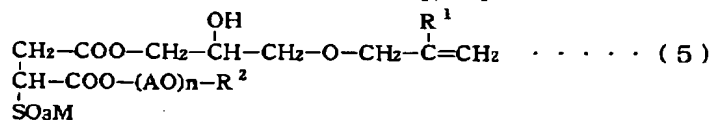
10

*



【0030】

【化5】



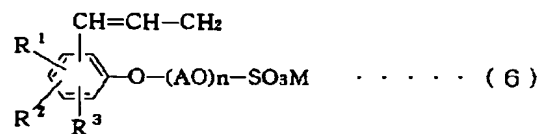
【0031】（式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～19のアラルキル基等の炭化水素基、又はその一部が水酸基、カルボン酸基等で置換されたもの、もしくはポリオキシエチレンアルキルエーテル基（アルキル部分の炭素数が0～20、およびアルキレン部分の炭素が2～4）、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル基（アルキル部分の炭素数が0～20、およびアルキレン部分の炭素数が2～4）等のアルキレンオキサイド化合物を含む有機基であり、Aは炭素数2～4個のアルキレン基または一部が置換されたアルキレン基であり、 n は0～200の整数であり、Mはアンモニウム、ナトリウムまたはカリウムである。）

上記式（2）及び（3）を含むものとして、例えば、エレミノールJS-2、JS-5（製品名、三洋化成（株）製）があり、上記式（4）及び（5）を含むものとして、例えば、ラテムルS-120、S-180A、S-180（製品名、花王（株）製）がある。

【0032】また、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩である基により一部が置換された炭素数2～4のアルキルエーテル基又は炭素数2～4のポリアルキルエーテル基を有する化合物の例として、下記式（6）、（7）で表される化合物が挙げられる。

【0033】

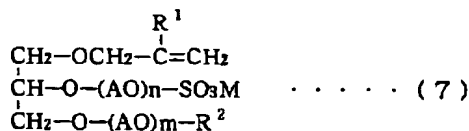
【化6】



【0034】（式中、 R^1 は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり、 R^2 は炭素数6～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、 R^3 は水素またはプロペニル基、Aは炭素数2～4のアルキレン基、 n は1～200の整数、Mはアンモニウム、ナトリウム、カリウムである。）

【0035】

【化7】



【0036】（式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数8～24のアルキル基またはアシル基、Aは炭素数2～4のアルキレン基、 n は0～20の整数、 m は0～50の整数、Mはアンモニウム、ナトリウム、カリウムである。）

上記式（6）で表されるアルキルフェノールエーテル系化合物として、例えばアクアロンHS-10（製品名、第一工業製薬（株）製）等があり、上記式（7）で表される化合物として、例えばアデカリアソープSE-1025N（製品名、旭電化工業（株）製）がある。

【0037】その他、スルホネート基により一部が置換されたアリール基を有する化合物の具体例として、p-スチレンスルホン酸アンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩が挙げられる。スルホネート基により一部が置換されたアルキル基を有する化合物の具体例として、メチルプロパンスルホン酸アクリルアミドのアンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩、アクリル酸スルホアルキルエステルのアンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩、メタアクリル酸スルホアルキルエステルのアンモニウム塩、ナトリウム塩およびカリウム塩が挙げられる。また上記以外のスルホネート基を有する化合物の具体例として、スルホン酸基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基が結合しているビニル基を有するビニルスルホネート化合物が挙げられる。

【0038】硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体とは、ラジカル重合性の二重結合を有し、且つ硫酸エステル基又はそのアンモニウム塩かアルカリ金属塩である基を有する化合物をいう。これらのうち、硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩である基により一部が置換された、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~4のアルキルエーテル基、炭素数2~4のポリアルキルエーテル基および炭素数6または10のアリール基からなる群より選ばれる基を有する化合物が好ましい。

【0039】硫酸エステル基のアンモニウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩により一部が置換された、炭素数2~4のアルキルエーテル基または炭素数2~4のポリアルキルエーテル基を有する化合物の例としては、例えば上記式(6)と(7)で表される、スルホネート基により一部が置換されたアルキルエーテル基を有する化合物がある。

【0040】これらの乳化剤[B]として用いられるエチレン性不飽和単量体は、エマルジョン中に、

- ① エマルジョン粒子にラジカル重合した共重合物として存在するか、
- ② 未反応物としてエマルジョン粒子へ吸着、あるいはエマルジョン水相中に存在するか、または、
- ③ 水溶性単量体との共重合物あるいは乳化剤として用いられるエチレン性不飽和単量体どうしの共重合物としてエマルジョン粒子へ吸着、あるいはエマルジョン水相中に存在している。

【0041】とくに①の状態が存在する比率を高めることによって、エマルジョンより得られるフィルムの耐水性を高度なものとするができる。乳化剤として用いられるエチレン性不飽和単量体は、エマルジョンより得られるフィルムの熱分解ガスクロマトグラム質量分析(Py-GC-MS)により、各物質を同定することができる。他の方法として、エマルジョンの水相成分を分離した後、高速原子衝撃質量分析(FABマスペクト

ル)によって同定することも可能である。

【0042】本発明において、乳化剤[B]は、ラジカル重合性単量体[A]の重量に対して0.05重量%~10重量%用いられ、好ましくは0.1重量%~5重量%用いる。本発明では、スルホン酸基またはスルホネート基、あるいは硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体を含む乳化剤[B]以外に、通常の界面活性剤を併用することもできる。

【0043】例えば、脂肪酸石鹸、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸塩などのアニオン型界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマーなどの非反応性ノニオン型界面活性剤、アデカリアソープNE-20、NE-30、NE-40(製品名、旭電化工業(株)製)などの α -[1-(アリルオキシ)メチル]-2-(ノニルフェノキシ)エチル]- ω -ヒドロキシポリオキシエチレン、またはアクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50(製品名、第一工業製薬(株)製)などのポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテルなどの反応性ノニオン型界面活性剤といわれる、エチレン性不飽和単量体と共重合可能なノニオン型界面活性剤などを併用することができる。

【0044】上記の界面活性剤の使用量は、ラジカル重合性単量体[A]の重量に対して、アニオン型界面活性剤については0.5重量%以下、好ましくは0.25重量%以下であり、非反応性ノニオン型界面活性剤および反応性ノニオン型界面活性剤については、2.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下である。この範囲で使用すると、耐水性良好なフィルムが形成される。

【0045】本発明においては、紫外線吸収剤及び/または光安定剤を乳化重合時に存在させることが必要である。紫外線吸収剤および/または光安定剤を成膜助剤などと混合して後添加した場合、分散性に劣り、得られた塗膜の粒子界面に集中して存在するため、降雨などにより溶出し、長期の耐久性の向上が認められない。紫外線吸収剤および/または光安定剤は、ラジカル重合性単量体[A]の重量に対して0.1重量%~5重量%用いることが好ましい。又、紫外線吸収剤として、分子内にラジカル重合性の二重結合を有するラジカル重合性のものの、光安定剤として、分子内にラジカル重合性の二重結合を有するラジカル重合性のものを用いることもできる。

【0046】また、紫外線吸収剤と光安定剤を併用すると、その高耐久性エマルジョンを用いて皮膜を形成した際に、皮膜が特に耐候性に優れるため好ましい。本発明における紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系から選ばれる少なくとも1

11

種、光安定剤として、ヒンダードアミン系から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。耐久性の優れたシリコン変性アクリル系エマルジョンと紫外線吸収能が高い、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤と組み合わせることで、相乗効果により卓越した耐久性を示す。

【0047】ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤としては、具体的には、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ステアрилオキシベンゾフェノンなどがある。

【0048】ラジカル重合性ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤として具体的には、2-ヒドロキシ-4-アクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-アクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-メタクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(アクリロキシ-エトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロキシ-エトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロキシ-ジエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(アクリロキシ-トリエトキシ)ベンゾフェノンなどがある。

【0049】本発明において使用できるベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として具体的には、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量300)との縮合物(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN11

12

30)、イソオクチル-3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN384)、2-(3-ドデシル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN571)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN900)などがある。

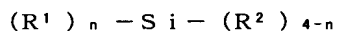
【0050】ラジカル重合性ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として具体的には、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学(株)製、製品名:RUVA-93)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチル-3-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシプロピル-3-tert-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、3-メタクリロイル-2-ヒドロキシプロピル-3-[3'-(2'-ベンゾトリアゾリル)-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチル]フェニルプロピオネート(日本チバガイギー(株)製、製品名:CGL-104)などがある。

【0051】本発明において使用できるトリアジン系紫外線吸収剤として具体的には、TINUVIN400(製品名、日本チバガイギー(株)製)などがある。本発明において使用できるヒンダードアミン系光安定剤としては、塩基性が低いものが好ましく、具体的には塩基定数(pKb)が8以上のものが好ましい。具体的には、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)サクシネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピニルオキシ)エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピニルオキシ]

13

シ] -2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス
(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ
ル)セバケートとメチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタ
メチル-4-ピペリジルセバケートの混合物(日本チ
バガイギー(株)製、製品名:TINUVIN29
2)、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラ
メチル-4-ピペリジル)セバケート、TINUVIN
123(製品名、日本チバガイギー(株)製)などがあ
る。

【0052】ラジカル重合性ヒンダードアミン系光安定
剤として具体的には、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチ
ル-4-ピペリジルメタクリレート、1, 2, 2, 6,
6-ペンタメチル-4-ピペリジルアクリレート、2,
2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリ
レート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ
ルアクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4 *



(式中nは0~3の整数であり、R¹は水素原子、炭素
数1~16の脂肪族炭化水素基、炭素数5~10のア
ール基、炭素数5~6のシクロアルキル基、ビニル基、
炭素数1~10のアクリル酸アルキル基、または炭素数
1~10のメタクリル酸アルキル基から選ばれ、n個の
R¹が同一でも異なっても良く、R²は炭素数1~8
のアルコキシ基、アセトキシ基または水酸基から選ば
れ、4-n個のR²が同一であっても、異なっても良
い。)

特に、シリコーン構造を有する変性剤[C]には、式
(a)においてn=1といたシラン(III)の少なく
とも1種を含んでいることが好ましい。

【0055】シラン(III)のR¹としてはメチル基、
フェニル基、ビニル基、γ-(メタ)アクリロキシプロ
ピル基が好ましく、R²はそれぞれ独立して、メトキシ
基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシ
エトキシ基、水酸基が好ましい。シラン(III)の好ま
しい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、フ
ェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラ
ン、フェニルトリエトキシシラン、イソブチルトリメ
トキシシラン、ビニルエトキシシラン、γ-アクリロキシ
プロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピ
ルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルト
リエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエ
トキシシランなどがあり、またこれらの二種以上を含ん
でいてもよい。

【0056】また、本発明において、シリコーン構造を
有する変性剤[C]は、環状シラン及び式(a)におい
てn=2とにおいて得られるシラン(III)からなる群
より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。こ
れは、上記シラン(III)及び環状シランの併用によ
り、変性剤[C]が形成するシリコーン重合体の架橋密
度を低くし、重合体の構造が複雑になるのを防ぐことが

14

*-イミノピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6,
-テトラメチル-4-イミノピペリジルメタクリレ
ート、4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-
ピペリジルメタクリレート、4-シアノ-1, 2, 2,
6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート
などがある。

【0053】本発明においては、エマルジョンの耐候性
向上のために、シリコーン構造を有する変性剤[C]を
用いて該エマルジョンのシリコーン変性を行うことが必
要である。シリコーン変性は、乳化重合中もしくは乳化
重合後のいずれで行っても良いが、乳化重合中に行うこ
とが好ましい。シリコーン構造を有する変性剤[C]
は、下記式(a)で表される、シリコーン構造を有する
シラン(I)の少なくとも1種を含んでいることが必要
である。

【0054】

(a)

でき、これによって、高耐久性エマルジョンから提供さ
れる塗膜に柔軟性を付与することができるためである。

【0057】シラン(III)の具体例として、ジメチ
ルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジ
メチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラ
ン、メチルフェニルシラン、γ-メタクリロキシプロピ
ルメチルジメトキシシランが挙げられる。また環状シラ
ンとしては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オ
クタフェニルシクロシロキサン、ヘキサメチルシクロト
リシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、テ
トラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンなども
用いることができる。

【0058】シリコーン構造を有する変性剤[C]にシ
ラン(III)を含む場合は、シラン(III)の、上記の
環状シラン類及びシラン(III)からなる群より選ば
れる少なくとも1種に対するモル比が少なくとも10/
100、好ましくは35/100以上であることがさら
に好ましい。さらに、シリコーン構造を有する変性剤
[C]には、加水分解基を有する線状シロキサン、及び
式(a)においてn=0または3とにおいて得られるシラ
ン(IV)からなる群より選ばれる少なくとも1種を含
んでも良い。

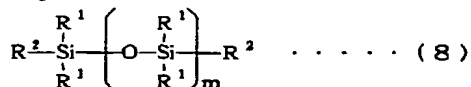
【0059】シリコーン構造を有する変性剤[C]にシ
ラン(III)を含む場合は、シラン(III)の、上記の
加水分解基を有するシロキサン類及びシラン(IV)か
らなる群より選ばれる少なくとも1種に対するモル比が
少なくとも10/100、好ましくは35/100以上
であることが好ましい。シラン(IV)の具体例とし
て、フェニルトリエトキシシラン、トリメチルメトキシ
シラン、テトラエトキシシランなどが挙げられる。

【0060】シラン(III)またはシラン(IV)に
おいて、R¹としてはメチル基、フェニル基が特に好ま
しく、R²としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキ

シ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、水酸基が特に好ましい。分子中に加水分解基を有する線上シロキサン
の例としては、下記の一般式(8)、(9)、(10)
で表される化合物が挙げられる。

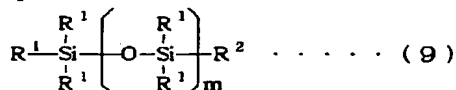
【0061】

【化8】



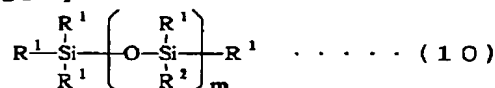
【0062】

【化9】



【0063】

【化10】



【0064】(式中R¹は水素、炭素数1～16の脂肪族炭化水素基、炭素数5～10のアリール基、炭素数5～6のシクロアルキル基、ビニル基、炭素数1～10のアクリル酸アルキル基又は炭素数1～10のメタクリル酸アルキル基から選ばれ、各R²はそれぞれ、独立して炭素数1～8のアルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、エポキシ基又はエチレンオキシド基から選ばれ、mは1～999の正の整数を表す。)

変性剤[C]は、上記したシラン(III)又はシラン(IV)、環状シランおよび線上シロキサンから選ばれ、少なくとも1種の化合物に加え、クロロシラン、例えばメチルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、ビニルクロロシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリクロロシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルジクロロメチルシランを含むことができる。

【0065】本発明は、変性剤[C]を用いることによって、高耐久性エマルジョンより得られるフィルムの屋外などに長期曝露における光沢保持性を改善し、始めて高度な耐候性を示すフィルムを得ることができる。上記したシラン縮合物の存在は、²⁹Si NMR(²⁹Si核磁気共鳴スペクトル)または¹H NMR(プロトン核磁気共鳴スペクトル)によって知ることができる。例えば、シラン(II)の縮合物は、²⁹Si NMRのケミカルシフトが-40～-80 PPMにピークを示すことで同定することができる。また、シラン(IV)あるいは環状シランの縮合物は²⁹Si NMRのケミカルシフトが-1

6～-26 PPMにピークを示すことで同定することができる。

【0066】本発明において、シリコーン構造を有する変性剤[C]は、ラジカル重合性単量体[A]の重量に対して0.3重量%～200重量%用いることができる。本発明におけるシリコーン変性剤[C]を添加する乳化重合中の乳化重合系の水素イオン濃度(pH)は、pH4.0以下で実施することを要し、好ましくはpH1.5以上3.0以下で実施される。pH4.0を超えてシリコーン変性剤を実施すると、加水分解性シランの縮合反応が遅延し、乳化重合後も縮合反応が進むため、製品としての貯蔵安定性が悪くなり、実用上問題となる。

10

20

30

40

50

【0067】乳化重合においては、ラジカル重合触媒として、熱または還元性物質などによってラジカル分解してエチレン性不飽和単量体の付加重合を起こさせることができ、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物などを有利に使用することができる。その例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ハイドロクロライド、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)など挙げることができるが、加水分解性シランの加水分解反応および縮合反応を促進させるための触媒としても効果のある過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムを用いることが好ましい。ラジカル重合触媒の量としては、ラジカル重合性単量体[A]の重量に対して通常0.05重量%～1重量%を用いることができる。

【0068】通常、重合反応は常圧下、65～90℃の重合温度で行うことが好ましいが、モノマーの重合温度における蒸気圧などの特性に合わせ、高圧下でも実施することができる。重合時間としては、導入時間と、導入後の熟成(cooking)時間がある。導入時間は、各種原料を反応系へ同時に導入する場合は通常数分であり、各種原料を反応系へ逐次導入する場合は重合による発熱が除熱可能な範囲で反応系へ逐次導入するため、最終的に得られるエマルジョン中の重合体濃度によっても異なるが、通常10分以上である。導入後の熟成(cooking)時間としては、少なくとも10分以上であることが好ましい。この重合時間以下では、各原料がそのまま残留したり、加水分解性シランが縮合せずに加水分解物のまま残留してしまう恐れがある。

【0069】なお、重合速度の促進、および70℃以下の低温での重合が望まれるときには、例えば重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリットなどの還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせて用いると有利である。さらに、分子量を調整するために、ドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤を任意に添加す

ることも可能である。

【0070】本発明におけるシリコン変性では、乳化重合終了後、成膜時の硬化触媒として、例えばジブチルすずジラウレート、ジオクチルすずジラウレート、ジブチルすずジアセテート、オクチル酸すず、ラウリン酸すず、オクチル酸鉄、オクチル酸鉛、テトラブチルチタネートなどの有機酸の金属塩、*n*-ヘキシルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセンなどのアミン化合物を、本発明の高耐久性エマルジョンへ添加することができる。

【0071】なおこれらの硬化用触媒が水溶性でない場合には、その使用に際して、界面活性剤と水を用いてエマルジョン化しておくことが望ましい。本発明の高耐久性エマルジョンは、エマルジョンの長期の分散安定性を保つため、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ジメチルアミノエタノールなどのアミン類を用いてpH5~10の範囲に調整することが好ましい。

【0072】本発明によって製造されるアクリル系エマルジョンは、分散質の平均粒子径として、10~1000nmであることが好ましい。得られたエマルジョン中の分散質（固形分）と分散媒としての水性媒体との重量比は70/30以下、好ましくは30/70以上65/35以下である。本発明の高耐久性エマルジョンは、塗料、建材の下地処理材または仕上げ材、接着剤、紙加工剤、または織布、不織布の仕上げ材として有用であり、とくに塗料用、建材の仕上げ材として具体的には、コンクリート、セメントモルタル、スレート板、ケイカル板、石膏ボード、押し出し成形板、発砲性コンクリートなどの無機建材、織布あるいは不織布を基材とした建材、金属建材などの各種下地に対する塗料または建築仕上げ材として、複層仕上げ塗材用の主材およびトップコート、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材、石材調仕上げ材、グロスペイントなどの合成樹脂エマルジョンペイント、金属用塗料、木部塗料、瓦用塗料として有用である。

【0073】本発明の高耐久性エマルジョンには、通常水系塗料などに添加配合される成分、例えば成膜助剤、増粘剤、消泡剤、顔料、分散剤、染料、防腐剤などを任意に配合することができる。

【0074】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい1つの態様は、ラジカル重合性単量体[A]がアクリレート系単量体を含み且つ互いに同じか異なった[A¹]および[A²]よりなり、乳化剤[B]が、スルホン酸基またはスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体およびそれらの混合物よりなる群から選ばれ且つ互いに同じか異なった乳化剤[B¹]および[B²]よりなり、上記乳化重合をステップ[1]、ステップ[2]の順で行い、ステップ[1]においてはラジカル重合性単量体[A¹]を乳化

剤[B¹]の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより、ステップ[1]エマルジョンを得、ステップ[2]においては、ラジカル重合性単量体[A²]および乳化剤[B²]を、必要に応じて水性媒体と共に、ステップ[1]エマルジョンに添加することによって、乳化重合を行い最終的な所望エマルジョンを得、シリコン変性をシリコン構造を有する変性剤[C]を用いて乳化重合中かまたは乳化重合後にシリコン変性し、また紫外線吸収剤および/または光安定剤を乳化重合中に存在させてなる高耐久性エマルジョンが提供される。上記ステップ[2]において、変性剤[C]を添加し、乳化重合中にシリコン変性を行ってもよく、又上記の最終的な所望のエマルジョンである高耐久性エマルジョンを変性剤[C]で処理して乳化重合後にシリコン変性を行ってもよい。上記ステップ[1]において、ラジカル重合性単量体[A¹]は、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を2.5重量%以上~20重量%以下含み、上記ステップ[2]において、ラジカル重合性単量体[A²]は、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含まないか又は含んでも2.5重量%未満であることが好ましい。

【0075】また、本発明の好ましいもう1つの態様によれば、ラジカル重合性単量体[A]がアクリレート系単量体を含み且つ互いに同じか異なった[A¹]、[A²]および[A³]よりなり、乳化剤[B]が、スルホン酸基またはスルホネート基を有するエチレン性不飽和単量体、硫酸エステル基を有するエチレン性不飽和単量体およびそれらの混合物よりなる群から選ばれ且つ互いに同じか異なった乳化剤[B¹]、[B²]および[B³]よりなり、上記乳化重合をステップ[1]、ステップ[2]、ステップ[3]の順で行い、ステップ[1]においてはラジカル重合性単量体[A¹]を乳化剤[B¹]の存在下、水性媒体中において乳化重合に付すことにより、ステップ[1]エマルジョンを得、ステップ

[2]においては、ラジカル重合性単量体[A²]および乳化剤[B²]を、必要に応じて水性媒体と共に、ステップ[1]エマルジョンに添加することによって、乳化重合を行いステップ[2]エマルジョンを得、ステップ[3]においては、ラジカル重合性単量体[A³]および乳化剤[B³]を、必要に応じて水性媒体と共に、ステップ[2]エマルジョンに添加することによって、乳化重合を行い最終的な所望エマルジョンを得、シリコン変性をシリコン構造を有する変性剤[C]を用いて乳化重合中かまたは乳化重合後にシリコン変性し、また紫外線吸収剤および/または光安定剤を乳化重合中に存在させてなる高耐久性エマルジョンが提供される。上記ステップ[1]およびステップ[3]において、変性剤[C]を添加し、乳化重合中にシリコン変性を行うことができる。また、上記ステップ[1]において、ラジカル重合性単量体[A¹]は、カルボン酸基を有す

るエチレン性不飽和単量体を含まないか又は含んでも2.5重量%未満であり、上記ステップ〔2〕において、ラジカル重合性単量体〔A²〕は、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を2.5重量%以上～20重量%以下含み、上記ステップ〔3〕において、ラジカル重合性単量体〔A³〕は、カルボン酸基を有するエチレン性不飽和単量体を含まないか又は含んでも2.5重量%未満であることが好ましい。

＜塗料配合組成＞

① エナメル塗料配合物の調整

顔料ディスパージョン

水	82.5部
分散剤：ポイズ530（製品名、花王（株）製）	7.5部
トリポリリン酸ナトリウムの5%水溶液	7.5部
増粘剤：ダイセルHEC SP-600（製品名、ダイセル化学工業（株）製）の3%水溶液	25.0部
消泡剤：ノブコ1497VD（製品名、サンノブコ（株）製）	2.5部
ルチル型酸化チタン：タイペークR-930（商品名、石原産業（株）製）	375.0部

レットダウン成分

各実施例、比較例のエマルジョン（固形分換算）	460.0部
エチレングリコールモノブチルエーテル	45.0部
エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル	90.0部
水	30.0部
消泡剤：ノブコ1497VD（製品名、サンノブコ（株）製）	1.0部

② 比較例5のエナメル塗料配合物の調整

顔料ディスパージョン

水	82.5部
分散剤：ポイズ530（製品名、花王（株）製）	7.5部
トリポリリン酸ナトリウムの5%水溶液	7.5部
増粘剤：ダイセルHEC SP-600（製品名、ダイセル化学工業（株）製）の3%水溶液	25.0部
消泡剤：ノブコ1497VD（製品名、サンノブコ（株）製）	2.5部
ルチル型酸化チタン：タイペークR-930（商品名、石原産業（株）製）	375.0部

レットダウン成分

比較例5のエマルジョン（固形分換算）	460.0部
エチレングリコールモノブチルエーテル	45.0部と
TINUVIN328	4.5部の混合物
	45.0部
エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル	90部と
TINUVIN440	4.5部の混合物
	94.5部
水	30.0部
ジブチルスズジラウレート	4.5部
消泡剤：ノブコ1497VD（製品名、サンノブコ（株）製）	1.0部

③ 石材調仕上げ材主材塗料配合物の調整

アクリル系エマルジョン：ポリトロンE400（商品名、旭化成工業（株）製）	100.0部
--------------------------------------	--------

【0076】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明する。なお、実施例および比較例中の部および%は、それぞれ重量部および重量%を示す。また、得られたアクリル系エマルジョンの物性試験については、該エマルジョンを用いて下記に示す配合組成で塗料を調整し、以下に示す試験方法に従って試験を実施した。

21	成膜助剤：CS-12（製品名、チッソ（株）製）	22	7.0部
	増粘剤：ダイセルHEC SP-600（製品名、ダイセル化学工業（株）製）の3%水溶液		10.0部
	珪砂6号		350.0部
④	石材調仕上げ材上塗り塗料配合物の調整		
	各実施例、比較例のエマルジョン（固形分換算）		460.0部
	エチレングリコールモノブチルエーテル		45.0部
	エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル		90.0部
	水		30.0部
	消泡剤：ノプロ1497D（製品名：サンノプロ（株）製）		1.0部
⑤	比較例5の石材調仕上げ材上塗り塗料配合物の調整		
	比較例5のエマルジョン（固形分換算）		460.0部
	エチレングリコールモノブチルエーテル		45.0部と
	TINUVIN328		4.5部の混合物
			49.5部
			45.0部
	エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル		90部と
	TINUVIN440		4.5部の混合物
			94.5部
	水		30.0部
	ジブチルスズジラウレート		4.5部
	消泡剤：ノプロ1497VD（製品名、サンノプロ（株）製）		1.0部

<試験方法>

① 耐水性

上記のエナメル塗料配合物をワイヤーコーターNo. 50を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、室温にて2日間乾燥させた。さらに50℃にて2日間乾燥させた後、40℃の水に30日間浸漬しその状態を目視にて判定した。判定基準は以下の通り。

【0077】

- ◎；ふくれ、つやびけがまったく見られない。
- ；ふくれがややあるが、つやびけは見られない。
- △；ふくれがあり、つやびけも見られる。
- ×；全面がふくれ、つやびけが著しい。

② 初期光沢値、光沢保持率

上記のエナメル塗料配合物をワイヤーコーターNo. 50を用いて、硫酸アルマイト板に塗布し、室温にて30日間乾燥させた。そのときの60°-60°鏡面反射率を初期光沢値として測定した（これを光沢保持率の試験開始時間、即ちゼロ時間とする）。

【0078】引き続きサンシャイン型ウエザオメーター（スガ試験機（株）製、WEL-SUN-DC）を使用して曝露試験（降雨サイクル；12分/時間、ブラックパネル温度60～66℃）を行った。曝露3000時間後の60°-60°鏡面反射率を最終的な光沢値として測定し、これを初期光沢値で割り、この値を光沢保持率として算出した。

③ 石材調仕上げ材の耐久性

フレキシブル板の上に、シーラー（製品名：VPシーラー、関西ペイント（株）製）をワイヤーコーターNo. 50を用いて塗布し、室温にて2時間乾燥させた後、上記の石材調仕上げ材主材塗料配合物を2mm厚に塗布

し、室温にて1日間乾燥させる。その上に上記石材調仕上げ材上塗り塗料配合物を、塗布量が200g/平方メートルになるように刷毛で塗布した後、室温にて30日間乾燥させた。

【0079】引き続きデューパネル光コントロールウェザーメーター（スガ試験器（株）製、DPWL-5R）を使用して曝露試験（照射：60℃4時間、暗黒・湿潤：40℃4時間）を行った。曝露1500時間後の状態を目視にて判定した。判定基準は以下の通り。

- ◎；ふくれ、つやびけがまったく見られない。

【0080】

- △；ふくれがあり、つやびけも見られる。
- ×；全面がふくれ、つやびけが著しい。

【0081】

【実施例1】攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取り付けた反応容器に水290部、エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に持つスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩（製品名：ラテムルS-180A、花王（株）製）の20%水溶液10部を投入し、反応容器中の温度を80℃に上げてから、過硫酸アンモニウムの2%水溶液を10部添加した5分後に、メタクリル酸メチル25部、メタクリル酸シクロヘキシル50部、アクリル酸ブチル15部、メタクリル酸10部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（製品名：TINUVIN384、日本チバガイギー（株）製）1部の混合液とラテムルS-180Aの20%の水溶液5部、過硫酸アンモニウムの2%の水溶液15部、水48部からなる乳化混合液を滴下槽より40分かけて流入させる。流入中は反応容器の温度を80℃に保つ。流入が終了してから反応容器の温度を80℃にして30分保つ。

【0082】次に、メタクリル酸メチル109部、メタクリル酸シクロヘキシル160部、アクリル酸ブチル123部、メタクリル酸8部、TINUVIN384を4部の混合液とラテムルS-180Aの20%の水溶液20部、過硫酸アンモニウムの2%の水溶液60部、水192部からなる乳化混合液、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1部、ジメチルジメトキシシラン20部、メチルトリメトキシシラン20部からなる混合液とを別々の滴下槽より160分かけて流入させる。シリコーン変性反応中のpHは4以下に維持した。流入中は反応容器の温度を80℃に保つ。流入が終了してから反応容器の温度を80℃にして120分保つ。

【0083】室温まで冷却後、水素イオン濃度を測定したところpH2.0であった。25%アンモニア水溶液を添加してpHを8に調整してから100メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して0.06%とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は44.7%、粒子径98nmで単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を行い、その結果を表1に示した。

【0084】

【実施例2】TINUVIN384をヒンダードアミン系光安定剤（製品名：TINUVIN123、日本チバガイギー（株）製）に変更した以外は、実施例1と同様に重合を行った。重合反応終了後、室温まで冷却し、水素イオン濃度を測定したところpH2.0であった。25%アンモニア水溶液を添加してpHを8に調整してから100メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して0.08%とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は44.6%、粒子径100nmで単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を行い、その結果を表1に示した。

【0085】

【実施例3】重合一段目におけるTINUVIN384の1部に、TINUVIN123を0.5部加え、重合二段目におけるTINUVIN384の4部に、TINUVIN123を2部を加えた以外は、実施例1と同様に重合を行った。重合終了後、室温まで冷却し、水素イオン濃度を測定したところpH2.1であった。25%アンモニア水溶液を添加してpHを8に調整してから100メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して0.05%とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は44.8%、粒子径102nmで単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を行い、その結果を表1に示した。

【0086】

【実施例4】重合一段目におけるTINUVIN384

の1部に、TINUVIN123を1部加え、メタクリル酸メチルを75部、メタクリル酸シクロヘキシルを0部とし、かつ、重合二段目におけるTINUVIN384の4部に、TINUVIN123を4部加え、メタクリル酸メチルを269部、メタクリル酸シクロヘキシルを0部とした以外は、実施例1と同様に重合を行った。

【0087】重合終了後、室温まで冷却し、水素イオン濃度を測定したところpH2.1であった。25%アンモニア水溶液を添加してpHを8に調整してから100メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して0.07%とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は44.7%、粒子径98nmで単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を行い、その結果を表1に示した。

【0088】

【実施例5】攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取り付けた反応容器に水290部、ラテムルS-180Aの20%水溶液10部を投入し、反応容器中の温度を80℃に上げてから、過硫酸アンモニウムの2%水溶液を10部添加した5分後に、メタクリル酸メチル50部、メタクリル酸シクロヘキシル60部、アクリル酸ブチル86部、メタクリル酸4部、TINUVIN384を1部、TINUVIN123を1部の混合液とラテムルS-180Aの20%の水溶液10部、過硫酸アンモニウムの2%の水溶液30部、水96部からなる乳化混合液、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.5部、ジメチルジメトキシシラン10部、メチルトリメトキシシラン10部からなる混合液とを別々の滴下槽より80分かけて流入させる。シリコーン変性反応中のpHは4以下に維持した。流入中は反応容器の温度を80℃に保つ。流入が終了してから反応容器の温度を80℃にして30分保つ。

【0089】次に、メタクリル酸メチル25部、メタクリル酸シクロヘキシル50部、アクリル酸ブチル15部、メタクリル酸10部、TINUVIN384を0.5部、TINUVIN123を0.5部の混合液とラテムルS-180Aの20%の水溶液5部、過硫酸アンモニウムの2%の水溶液15部、水48部からなる乳化混合液を滴下槽より40分かけて流入させる。流入中は反応容器の温度を80℃に保つ。流入が終了してから反応容器の温度を80℃にして30分保つ。

【0090】次に、メタクリル酸メチル59部、メタクリル酸シクロヘキシル100部、アクリル酸ブチル37部、メタクリル酸4部、TINUVIN384を1部、TINUVIN123を1部の混合液とラテムルS-180Aの20%の水溶液10部、過硫酸アンモニウムの2%の水溶液30部、水96部からなる乳化混合液、およびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.5部、ジメチルジメトキシシラン10部、メチルト

25

リメトキシシラン 10 部からなる混合液とを別々の滴下槽より 80 分かけて流入させる。シリコーン変性反応中の pH は 4 以下に維持した。流入中は反応容器の温度を 80℃ に保つ。流入が終了してから反応容器の温度を 80℃ にして 120 分保つ。

【0091】室温まで冷却後、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.1 であった。25%アンモニア水溶液を添加して pH を 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.05% とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は 44.8%、粒子径 101 nm で単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を行い、その結果を表 1 に示した。

【0092】

【比較例 1】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：TINUVIN 384 を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様に重合反応を行った。重合終了後、室温まで冷却し、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.1 であった。25%アンモニア水溶液を添加して pH を 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.05% とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は 44.7%、粒子径 97 nm で単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を行い、その結果を表 1 に示した。

【0093】

【比較例 2】シリコーン構造を有する変性剤を用いず、かつ、重合一段目におけるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：TINUVIN 384 の 1 部に、ヒンダードアミン系光安定剤：TINUVIN 123 を 1 部加え、重合二段目における TINUVIN 384 の 4 部に、TINUVIN 123 を 4 部を加えた以外は、実施例 1 と同様に処理を行った。

【0094】重合終了後、室温まで冷却し、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.1 であった。25%アンモニア水溶液を添加して pH を 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.05% とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は 43.6%、粒子径 101 nm で単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を

<混合物の組成>

γ-メタクロキシプロビルトリメトキシシラン	25 部
ブチルメタクリレート	60 部
メチルメタクリレート	5 部
ブチルアクリレート	2 部
ポリオキシエチレン鎖を有するメタクリル酸エステル (商品名：MA-50、日本乳化剤(株)製)	8 部
脱イオン水	55 部

26

行い、その結果を表 1 に示した。

【0095】

【比較例 3】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤を用いなかった以外は実施例 5 と同様に重合反応を行った。重合終了後、室温まで冷却し、水素イオン濃度を測定したところ pH 2.1 であった。25%アンモニア水溶液を添加して pH を 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.05% とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は 44.7%、粒子径 100 nm で単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を行い、その結果を表 1 に示した。

【0096】

【比較例 4】乳化混合液の流入中、25%アンモニア水を適時添加し反応容器中の pH を 6~8 に保った以外は実施例 3 と同様に重合反応を行った。重合終了後、室温まで冷却し、水素イオン濃度を測定したところ pH 7.1 であった。25%アンモニア水溶液を添加して pH を 8 に調整してから 100 メッシュの金網でろ過した。ろ過された凝集物の乾燥重量は全単量体に対して 0.10% とわずかであった。得られたアクリル系エマルジョンの固形分は 44.6%、粒子径 102 nm で単一分布であった。このアクリル系エマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試験を行い、その結果を表 1 に示した。

【0097】

【比較例 5】攪拌器、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下ロートを備えた反応容器に、脱イオン水 40 部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート(製品名：Newcol-560SN、日本乳化剤(株)製) 0.9 部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 1 部、ロングリット 0.35 部、酢酸アンモニウム 0.5 部、t-ブチルヒドロパーオキシド 0.2 部、下に示す混合物 158 部中の 20 部を添加して初期仕込みを行った。この後、窒素ガスを導入しつつ 50℃ に昇温し、1 時間加温後、t-ブチルヒドロパーオキシド 0.5 部および残りの下に示す混合物 158 部の残りの 138 部の混合物を滴下ロートにより 3 時間かけて等速滴下した。この後、1 時間後重合を行い、脱イオン水を添加して樹脂固型分濃度が 45 重量%のエマルジョンを得た。

27

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート

(商品名: Newcol-560SN、日本乳化剤(株)製)

28

2部

1部

このエマルジョンについて前記した塗料配合をし、各試 * 【0098】

験を行い、その結果を表1に示した。

* 【表1】

	耐水性	初期光沢値 [%]	光沢保持率 [%]	石材調仕上げ材 の耐久性
実施例1	◎	78	85	◎
実施例2	◎	77	90	◎
実施例3	◎	77	95	◎
実施例4	◎	77	85	◎
実施例5	◎	77	95	◎
比較例1	◎	79	80	△
比較例2	◎	78	80	△
比較例3	◎	77	80	△
比較例4	×	75	70	△
比較例5	×	75	65	△

【0099】

【発明の効果】本発明の高耐久性エマルジョンは、従来達成できなかった、耐汚染性、柔軟性、耐水性、耐候性、耐久性、顔料分散性、光沢保持性、密着性、防錆性、耐透水性に優れた塗膜を形成し得るので、塗料、建材の下地処理材または仕上げ材、接着剤、紙加工剤、または繊維、不繊維の仕上げ材として有用であり、とくに塗料用、建材の仕上げ材として具体的には、コンクリート、セメントモルタル、スレート板、ケイカル板、石膏

20

ボード、押し出し成形板、発砲性コンクリートなどの無機建材、繊維あるいは不繊維を基材とした建材、金属建材などの各種下地に対する塗料または建築仕上げ材として、複層仕上げ塗材用の主材およびトップコート、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材、石材調仕上げ材、グロスペイントなどの合成樹脂エマルジョンペイント、金属用塗料、木部塗料、瓦用塗料として有用であり、溶剤系塗料の代替が可能である。